

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040219

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl. C08L101/00
C08K 5/36
C08K 5/42
C08K 5/435
C08K 5/46
C08L 27/12
C08L 83/04

(21)Application number : 2000-151191

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 23.05.2000

(72)Inventor : SERIZAWA SHIN
ICHI MASATOSHI

(30)Priority

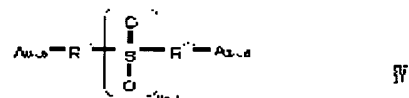
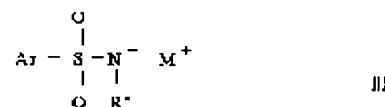
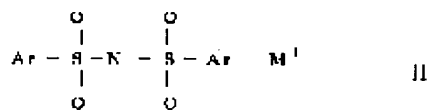
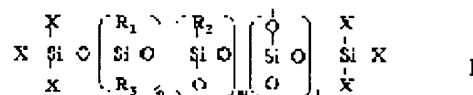
Priority number : 11146454 Priority date : 26.05.1999 Priority country : JP

(54) FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame retardant resin composition which has a highly flame-retardant property and good other required characteristics without containing a halogenated flame retardant, by compounding a specific silicone compound and a specified aromatic sulfur compound metal salt as flame retardants.

SOLUTION: This flame retardant resin composition comprises (A) a thermoplastic resin (for example, polybutylene terephthalate), (B) a silicone compound whose main chain has a branched structure and which has an aromatic group [for example, a compound of formula I (R1 to R3 are each an organic functional group; X is a terminal functional group)], and (C) an aromatic sulfur compound metal salt of formula II, III or IV [Ar is (substituted) phenyl; M is a metal cation; R' is sulfonyl or the like; R'' and R''' are each a 1 to 6C aliphatic group or the like; A is SO3M] or the formula: (SO3M)1 to 6AR (for example, sodium saccharin). The components B and C are preferably compounded in amounts of 0.1 to 20 pts.wt. and 0.03 to 5 pts.wt. per 100 pts.wt. of the component A.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-40219
(P2001-40219A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/36		C 0 8 K 5/36	
5/42		5/42	
5/435		5/435	
5/46		5/46	

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-151191(P2000-151191)
(22) 出願日 平成12年5月23日(2000.5.23)
(31) 優先権主張番号 特願平11-146454
(32) 優先日 平成11年5月26日(1999.5.26)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号
(72) 発明者 芹沢 慎
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72) 発明者 位地 正年
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(74) 代理人 100082935
弁理士 京本 直樹 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 塩素、臭素化合物からなるハロゲン系難燃剤を含むことなく高度な難燃性を備えた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物および芳香族硫黄化合物の金属塩、またはこれらの配合にさらに含フッ素ポリマーを配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、および芳香族硫黄化合物の金属塩を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】熱可塑性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、芳香族硫黄化合物の金属塩、および含フッ素ポリマーを配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項3】前記熱可塑性樹脂が、芳香族基を含有する熱可塑性樹脂の群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】前記熱可塑性樹脂が、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテルから成る群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンであることを特徴とする請求項1または2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】熱硬化性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、および芳香族硫黄化合物の金属塩を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

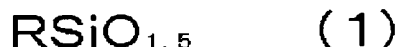
【請求項7】前記熱硬化性樹脂が、芳香族基を含有する熱硬化性樹脂の群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項6記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】前記熱硬化性樹脂が、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂、エポキシ樹脂から成る群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項6記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】前記シリコン化合物が、下記一般式

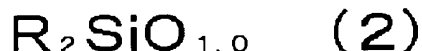
(1) で示される単位もしくは $\text{SiO}_{2.0}$ で示される単位の少なくとも一つと、下記一般式 (2) で示される単位を含むことを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【化1】



(ここでRは有機官能基を表す。)

【化2】



(ここでRは有機官能基を表す。)

【請求項10】前記シリコン化合物が、含有される有機官能基のうち芳香族基が20mol%以上であることを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項11】前記シリコン化合物は、芳香族基がフ

エニル基であることを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項12】前記シリコン化合物は、メチル基、フェニル基、水酸基の内から選ばれた1種または複数種の官能基を、末端基として含有することを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項13】前記シリコン化合物は、芳香族基としてフェニル基と、末端基としてメチル基、フェニル基、水酸基の内から、選ばれた1種または複数種の官能基と、を含有し、かつ残りがメチル基であることを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項14】前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、芳香族スルホンアミドの金属塩または芳香族スルホン酸の金属塩であることを特徴とする請求項1から13のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項15】前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、サッカリン、N-(p-トリルスルホニル)-p-トルエンスルホイミド、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミドおよびN-(フェニルカルボキシル)-スルファニルイミドから選択される1種もしくは2種以上の金属塩であることを特徴とする請求項1から13のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項16】前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸およびジフェニルスルホン-3, 4'-ジスルホン酸、ベンゼンスルホン酸から選択される1種もしくは2種以上の金属塩であることを特徴とする請求項1から13のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項17】前記芳香族硫黄化合物の金属塩の金属が、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選択される1種もしくは2種であることを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項18】熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物0.1重量部以上20重量部以下、および芳香族硫黄化合物の金属塩0.03重量部以上1.0重量部以下を配合してなることを特徴とする請求項1から17のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項19】熱可塑性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、および芳香族硫黄化合物の金属塩を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物であって、前記シリコン化合物が、末端基として、メチル基、フェニル基、水酸基の内から選ばれた1種または複数種の官能基を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項20】熱可塑性樹脂に対し、主鎖が分岐構造で

かつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、芳香族硫黄化合物の金属塩、および含フッ素ポリマーを配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物であって、前記シリコン化合物が、末端基として、メチル基、フェニル基、水酸基の内から選ばれた1種または複数種の官能基を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項21】熱可塑性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、および芳香族硫黄化合物の金属塩を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物であって、前記シリコン化合物が、芳香族基としてフェニル基と、末端基としてメチル基、フェニル基、水酸基の内から選ばれた1種または複数種の官能基と、を含有し、かつ残りがメチル基であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項22】熱可塑性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、芳香族硫黄化合物の金属塩、および含フッ素ポリマーを配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物であって、前記シリコン化合物が、芳香族基としてフェニル基と、末端基としてメチル基、フェニル基、水酸基の内から選ばれた1種または複数種の官能基と、を含有し、かつ残りがメチル基であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項23】前記熱可塑性樹脂が、芳香族基を含有する熱可塑性樹脂の群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項19または22に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項24】前記熱可塑性樹脂が、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテルから成る群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項19または22に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項25】前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンであることを特徴とする請求項19または22に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項26】熱硬化性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、および芳香族硫黄化合物の金属塩を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物であって、前記シリコン化合物が、末端基として、メチル基、フェニル基、水酸基の内から、選ばれた1種または複数種の官能基を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項27】熱硬化性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、および芳香族硫黄化合物の金属塩を配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物であって、前記シリコン化合物が、芳香族基としてフェニル基と、末端基としてメチル基、フェニル基、水酸基の内から選ばれた1種または複数種の官能基と、を含有し、かつ残りが

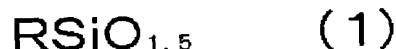
メチル基であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項28】前記熱硬化性樹脂が、芳香族基を含有する熱硬化性樹脂の群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項26または27に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項29】前記熱硬化性樹脂が、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂、エポキシ樹脂から成る群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項26または27に記載の難燃性樹脂組成物。

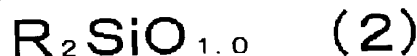
【請求項30】前記シリコン化合物が、下記一般式(1)で示される単位もしくは $\text{SiO}_{2.0}$ で示される単位の少なくとも一つと、下記一般式(2)で示される単位を含むことを特徴とする請求項19から29のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【化3】



(ここでRは有機官能基を表す。)

【化4】



(ここでRは有機官能基を表す。)

【請求項31】前記シリコン化合物が、含有される有機官能基のうち芳香族基が20mol%以上であることを特徴とする請求項19から30のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項32】前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、芳香族スルホンアミドの金属塩または芳香族スルホン酸の金属塩であることを特徴とする請求項19から31のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項33】前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、サッカリン、N-(p-トリルスルホニル)-p-トリルスルホイミド、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミドおよびN-(フェニルカルボキシル)-スルファニルイミドから選択される1種もしくは2種以上の金属塩であることを特徴とする請求項19から31のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項34】前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸およびジフェニルスルホン-3,4'-ジスルホン酸、ベンゼンスルホン酸から選択される1種もしくは2種以上の金属塩であることを特徴とする請求項19から31のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項35】前記芳香族硫黄化合物の金属塩の金属が、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選択される1種もしくは2種であることを特徴とする請求項19から34のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項36】熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能

基中に芳香族基を持つシリコン化合物0.1重量部以上20重量部以下、および芳香族硫黄化合物の金属塩0.03重量部以上1.0重量部以下を配合してなることを特徴とする請求項19から35のいずれか一項に記載の難燃性樹脂組成物。

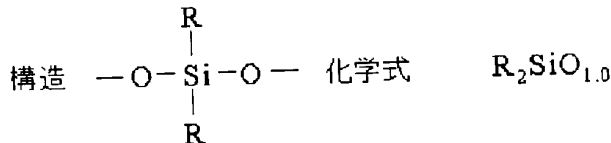
【発明の詳細な説明】

【0001】

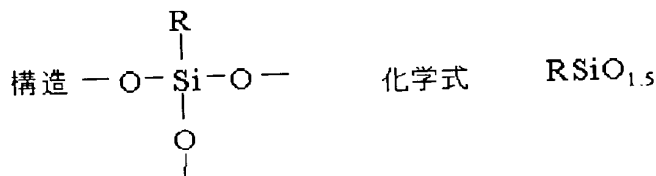
【発明の属する技術分野】本発明は難燃性樹脂組成物に関するものである。さらに、詳しくは塩素、臭素化合物等のハロゲン系難燃剤ならびにリン系難燃剤を含有しない難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の難燃化は、主にハロゲン系の難燃剤またはこれと三酸化アンチモンの混合物を用いることによって達成されてきた。しかし、これらの難燃性樹脂組成物は、燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生する懸念があり、環境面でハロゲンを含有しない難燃剤の使用が望まれている。

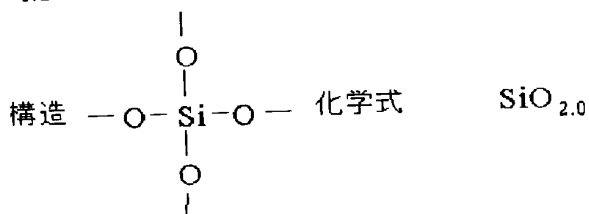


【0007】



【0008】

【化8】Q単位



【0009】このうち、特にT単位および/またはQ単位を含有すると分岐状構造となる。

【0010】シリコン化合物を難燃剤として使用するため、従来より、特開平7-166040号公報、特公平6-62843号公報、特公平2-42384号公報、特公平6-43558号公報、特公昭62-42927号公報、特開平10-139964号公報等に記載される如き様々な有機官能基を持つシリコン化合物が試されてきた。

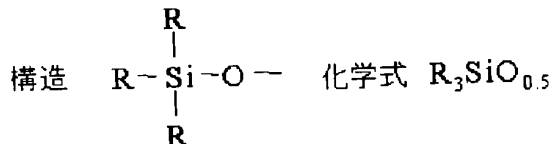
【0011】特開平7-166040号公報には、ポリエーテルイミドとオルガノポリシロキサンのコポリマー

【0003】これに対して、シリコン化合物は耐熱性が高く、燃焼時に有害ガスを発生しにくく、それ自体の安全性も高いため、これを難燃剤として利用しようとする試みも数多くなされてきた。

【0004】難燃剤としてのシリコン化合物は、以下に示す4つのシロキサン単位(M単位、D単位、T単位、Q単位)の少なくともいずれかが重合してなるポリマーである。

【0005】

【化5】M単位(ここで、Rは官能基を表わす。)



【0006】

【化6】D単位(ここで、Rは有機官能基を表わす。)

【化7】T単位(ここで、Rは有機官能基を表わす。)



が高分子量の線状ポリエステルを難燃化すると記載されている。

【0012】特公平6-62843号公報には、D単位からなるポリフェニルシロキサンがポリフェニレンエーテルの難燃性を増強すると記載されている。

【0013】特公平2-42384号公報には、ジフェニルシランジオール、低分子量フェニル置換シロキサンジオール又はそれらの混合物がナイロンを難燃化すると記載されている。

【0014】特公平6-43558号公報には、シリコンオイルとシリコン樹脂、特にD単位からなるポリジメチルシロキサンとQ単位とM単位からなるMQシリコン樹脂がポリオレフィンを始めとする熱可塑性樹脂を難燃化すると記載されている。

【0015】特公昭62-42927号公報には、エポキシ基、アミノ基、チオール基などから選択される官能基を含有するオルガノポリシロキサン、または、エポキシ樹脂またはフェノール樹脂とオルガノシリコン化合物との共重合体がエポキシ樹脂を難燃化すると記載されている。

【0016】特開平10-139964号公報には、D単位とT単位からなり、重量平均分子量が10,000以上270,000以下であり、有機官能基が飽和炭化水素と芳香族炭化水素からなることを特徴とするシリコーン樹脂は、芳香環を含有する非シリコーン樹脂を難燃化すると記載されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのシリコーン化合物単独の添加では大きな難燃効果を持つものは極めて少なく、比較的效果が認められたものでも厳しい難燃基準を満たすには多量に添加する必要がある、その結果、プラスチックの成形性、混練性および他の必要特性に悪影響が生じ、またコスト的にも不利であるため、実用的ではなかった。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の問題点に鑑み鋭意研究した結果、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂に配合する難燃剤として、特定のシリコーン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩、またはこれらの配合にさらに含フッ素ポリマーを併用することにより、比較的少量のシリコーンによってハロゲン系難燃剤を含むことなく高度な難燃性と良好な他の必要特性を備えた難燃性樹脂組成物を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】本発明では、芳香族基を含む特定構造のシリコーン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩を併用することで、芳香族硫黄化合物の金属塩の触媒作用によって燃焼時にシリコーン化合物と熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の複合化による強固な難燃性被膜を形成できたものと推定する。これらのシリコーン化合物と金属塩添加の対象となる樹脂として、芳香族基を含む熱可塑性樹脂およびポリオレフィン類、さらに芳香族基を含む熱硬化性樹脂に特に大きな難燃効果が得られるが、これらの樹脂と本シリコーン化合物と金属塩の間でより大きな相互作用が起り、難燃効果が増大したものと考えられる。このため、シリコーン化合物の添加量を比較的低くすることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコーン化合物、芳香族硫黄化合物の金属塩および含フッ素ポリマーを配合してなることを特徴とするものである。以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0021】本発明で使用する熱可塑性樹脂としては、芳香族基を含有する熱可塑性樹脂およびポリオレフィンであり、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリスチ

レン、ABS（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレンの共重合体）などが単独あるいは複数種混合して使用でき、なかでもポリブチレンテレフタレート、ポリアミド6、ポリフェニレンエーテル、ポリプロピレンが難燃化には好ましい。

【0022】本発明で使用する熱可塑性樹脂のポリブチレンテレフタレートとは、テレフタル酸あるいはテレフタル酸ジメチルと、テトラメチレングリコールとのエステル交換反応後に、重縮合反応によって得られる重合体である。

【0023】本発明で使用する熱可塑性樹脂のポリアミド6とは、ε-カプロラクタムの重合反応によって得られる重合体である。

【0024】本発明で使用する熱可塑性樹脂のポリフェニレンエーテルとは、2,6-キシレノールに、触媒の存在下、酸素ガスを反応させる酸化カップリング重合によって得られる重合体である。

【0025】本発明で使用する熱可塑性樹脂のポリプロピレンとは、触媒の存在下、プロピレンの重合によって得られる重合体である。

【0026】本発明で使用する熱硬化性樹脂としては、芳香族基を含有する熱硬化性樹脂であり、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが単独あるいは複数種混合して使用できる。これらの熱硬化性樹脂は、通常硬化剤と共に使用される。

【0027】本発明で使用する熱硬化性樹脂の不飽和ポリエステルとは、不飽和二塩基酸を含む二塩基酸と2価アルコールの重縮合反応によって得られる重合体であり、硬化剤として有機過酸化物が併用して用いられる。

【0028】本発明で使用する熱硬化性樹脂のエポキシ樹脂とは、1分子中にエポキシ基を2個以上有する重合体であり、例えばビスフェノールA型、オルソクレゾールノボラック型、フェノールノボラック型等が挙げられ、これらは硬化剤として、フェノール樹脂、アミン、酸無水物等と併用して用いられる。

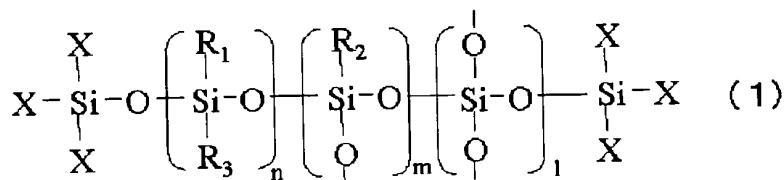
【0029】本発明で使用する熱硬化性樹脂のフェノール樹脂とは、フェノールとホルムアルデヒドの反応によって得られる重合体であり、硬化剤として酸触媒、塩基触媒等と併用して用いられる。

【0030】上記の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂については、少なくとも通常、当業者が公知のものを対象にできる。

【0031】本発明にて使用されるシリコーン化合物(B)としては、下記一般式(1)に示されるような、主鎖が分岐構造でかつ有機官能基として芳香族基を含有するものである。

【0032】

【化9】



(ここで、R1、R2およびR3は主鎖の有機官能基を、Xは末端の官能基を表わす。)

【0033】すなわち、分岐単位としてT単位および／またはQ単位を持つことを特徴とするが、なかでもT単位が好ましい。これらの分岐単位は全体のシロキサン単位の20mol%以上含有することが好ましい。20mol%未満であると、シリコン化合物の耐熱性が低下してその難燃性の効果が下がり、またシリコン化合物自体の粘度が低すぎて成形性に悪影響を及ぼす場合がある。さらに好ましくは30mol%以上である。30mol%以上だとシリコン化合物の耐熱性が一層上がり、これを含有した熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂の難燃性が大幅に向上する。しかし95mol%以上だと、下記に示す芳香族基の縮合が起こりにくくなりその結果難燃性が低下する場合がある。

【0034】また、シリコン化合物は、含有される有機官能基のうち芳香族基が20mol%以上であることが好ましい。この範囲以下であると、燃焼時に芳香族基同士の縮合が起こりにくくなり難燃効果が低下する場合がある。さらに好ましくは60mol%以上である。60mol%以上だと燃焼時の芳香族基が一層効率的に縮合でき、極めて良好な難燃効果を発現できる。しかし98mol%以上だと芳香族基同士の立体障害により、これらの縮合が生じにくくなる場合があり、難燃効果が低下する場合がある。

【0035】この含有される芳香族基としては、フェニル、ピフェニル、ナフタレン、またはこれらの誘導体であるが、シリコン化合物の安全面からは、特にフェニル基が好ましい。本発明のシリコン化合物中の官能基は、末端基として、メチル基、フェニル基、水酸基の内から、選ばれた1種または複数種の混合物であることが好ましく、かつその残りがメチル基であることが望ましい。以上のような末端基の場合、反応性が低いので、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂とシリコン化合物の混練時に、シリコン化合物のゲル化(架橋化)が起こりにくいので、シリコン化合物が熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂中に均一に分散でき、その結果、一層良好な難燃効果を持つことができ、さらに成形性も向上する。また本発明のシリコン化合物の主鎖、分岐した側鎖、末端基の官能基としては同種であっても異種であっても

良く、また官能基が異なる他のシリコン化合物を複数混合しても良い。

【0036】本発明のシリコン化合物は末端基、主鎖や分岐した側鎖の官能基としてアルコキシ基が含まないものが好ましい。アルコキシ基を含む場合、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂とシリコン化合物の混練時に、シリコン化合物のゲル化(架橋化)が起こりやすくなり、その結果、良好な難燃効果を発現しにくくなる。特に好ましくはメチル基である。この場合、極端に反応性が低いので、分散性が極めて良好になり、難燃性をさらに向上することができる。

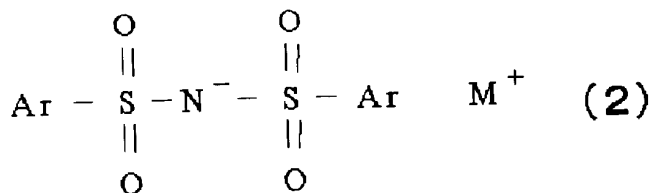
【0037】シリコン化合物の平均分子量(重量平均)は、好ましくは1000以上50万以下である。1000未満だとシリコン化合物自体の耐熱性が低下して難燃性の効果が低下し、さらに成形体表面にシリコン化合物が浸み出して成形性を低下させる場合があり、また50万を超えると溶融粘度が増加して熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂中での均一な分散が損なわれ難燃性の効果や成形性が低下する場合がある。さらに特に好ましくは2000以上10万以下である。この範囲ではシリコン化合物の溶融粘度が最適となるため、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂中でシリコン化合物が極めて均一に分散でき、表面への過度な浸みだしもないため、一層良好な難燃性と成形性を達成できる。

【0038】シリコン化合物の配合量は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂100重量部あたり0.1重量部以上20重量部以下が好ましい。配合量が0.1重量部未満では難燃効果が不十分な場合があり、また20重量部を超えると成形品表面に表層剥離が発生し外観に劣る場合がある。より好ましくは、1重量部以上10重量部以下の範囲である。この範囲では難燃性と成形性、さらに衝撃強度のバランスが一層良好となる。

【0039】本発明にて使用される芳香族硫黄化合物の金属塩としては、下記一般式(2)または一般式(3)に示される芳香族スルホンアミドの金属塩または下記一般式(4)または一般式(5)に示される芳香族スルホン酸の金属塩である。

【0040】

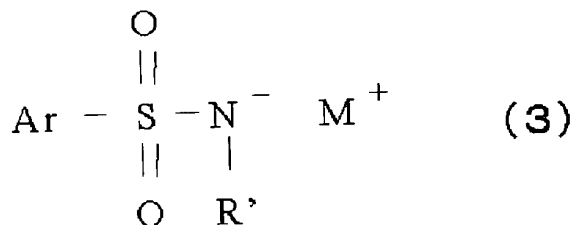
【化10】



(Arはフェニル基または置換フェニル基を、Mは金属陽イオンを表わす。)

【0041】

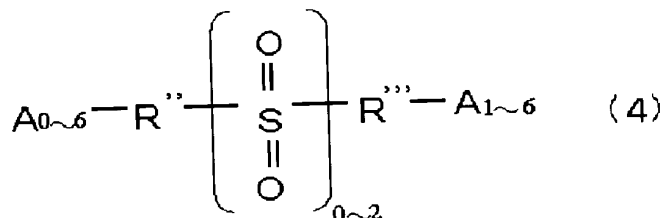
【化11】



(Arはフェニル基または置換フェニル基を、R'はスルホニルまたはカルボニルを含む有機基を、Mは金属陽イオンを表わす。ただし、ArとR'とが結合しても良い。)

【0042】

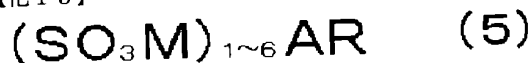
【化12】



(R''およびR'''は炭素原子が1~6個の脂肪族基あるいは1~2個のフェニル基または置換フェニル基を、AはSO₃M(Mは、金属陽イオン)基を表す。)

【0043】

【化13】



(Arはフェニル基または置換フェニル基を、Mは金属陽イオンを表わす。)

【0044】芳香族スルホンアミドの金属塩の好ましい例としては、サッカリンの金属塩、N-(p-トリルスルホニル)-p-トリルエンスルホイミドの金属塩、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミドの金属塩およびN-(フェニルカルボキシル)-スルファニルイミドの金属塩が挙げられる。また、芳香族スルホン酸の金属塩としては、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸の金属塩、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸の金属塩、ジフェニルスルホン-3, 4'-ジスルホン酸の金属塩およびベンゼンスルホン酸の金属塩が挙げられる。これらは、一種もしくはそれ以上を併用して使用しても良い。

【0045】好適な金属としては、ナトリウム、カリウム等のI族の金属(アルカリ金属)、またはII族の金属ならびに銅、アルミニウム等が挙げられ、特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属が好ましい。

【0046】これらのうちでも特に、サッカリン、N-

(p-トリルスルホニル)-p-トリルエンスルホイミドのカリウム塩、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミドのカリウム塩、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸のカリウム塩、ベンゼンスルホン酸のカリウム塩またはベンゼンスルホン酸のナトリウム塩が好適に用いられ、さらに好ましくは、サッカリンナトリウム、N-(p-トリルスルホニル)-p-トリルエンスルホイミドのカリウム塩、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミドのカリウム塩、ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩である。

【0047】芳香族硫黄化合物の金属塩の配合量は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂100重量部に対し0.03重量部以上5重量部以下が好ましい。配合量が0.03重量部未満の場合には顕著な難燃効果を得るのが困難な場合があり、また5重量部を超えると射出成形時の熱安定性に劣る場合があるため、その結果、成形性および衝撃強度に悪影響を及ぼす場合がある。より好適には、0.05重量部以上2重量部以下、更に好適には0.06重量部以上0.4重量部以下の範囲である。この範囲では特に、難燃性、成形性および衝撃強度のバランスが一層良好となる。

【0048】含フッ素ポリマーは、繊維形成型の含フッ素ポリマーを用いるのが望ましい。繊維形成型の含フッ素ポリマーは、熱可塑性樹脂中で繊維構造(フィブリル状構造)を形成するものが好ましい。含フッ素ポリマーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラ

フルオロエチレン系共重合体等が挙げられる。繊維形成型の含フッ素ポリマーの配合量は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.05重量部未満では、燃焼時のドリップ防止効果に劣る場合があり、かつ5重量部を越えると造粒が困難になる場合がある。より好適には、0.05重量部以上1重量部以下、更に好適には0.1重量部以上0.5重量部以下の範囲である。この範囲では、難燃性、および成形性のバランスが一層良好となる。

【0049】更に、本発明の効果を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に各種の熱安定剤、酸化防止剤、着色剤、蛍光増白剤、充填材、離型剤、軟化材、帯電防止剤、等の添加剤、衝撃性改良材、他のポリマー、さらに他の難燃剤を配合しても良い。

【0050】熱安定剤としては、例えば硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素リチウム等の硫酸水素金属塩および硫酸アルミニウム等の硫酸金属塩等が挙げられる。これらは、特にポリブチレンテレフタレートやポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂に用いられ、熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常0重量部以上0.5重量部以下の範囲で用いられる。

【0051】充填材としては、例えばガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、タルク粉、クレー粉、マイカ、チタン酸カリウムウイスカー、ワラストナイト粉、シリカ粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。

【0052】衝撃性改良材としては、例えばアクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、コアシェル型のメチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・スチレン共重合体、エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン系ゴム等が挙げられる。他のポ

リマーとしては、通常の混合方法で混合できるものである限り制限はない。

【0053】他の難燃剤としては赤リン、リン酸エステル、金属水和物等の通常用いられているものが挙げられ、必要に応じて繊維形成型の含フッ素ポリマーも使用することができる。

【0054】本発明の難燃性樹脂組成物中の各種配合成分の混合方法には、特に制限はなく、公知の混合機、例えばタンブラー、リボンブレンダー等による混合や押出機による熔融混練が挙げられる。

【0055】本発明の難燃性樹脂組成物を成形する方法としては、特に制限はなく、公知の射出成形法、射出・圧縮成形法等を用いることができる。

【0056】

【実施例】次に、具体的な実施例を用いて本発明を説明する。尚、「部」は重量基準に基づく。

【0057】シリコーン化合物は、一般的な製造方法に従って製造した。すなわち、シリコーン化合物成分の分子量およびシリコーン化合物を構成するM単位、D単位、T単位およびQ単位の割合に応じて、適量のジオルガノジクロロシラン、モノオルガノトリクロロシランおよびテトラクロロシラン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を有機溶剤中に溶解し、水を添加して加水分解して、部分的に縮合したシリコーン化合物を形成し、さらにトリオルガノクロロシランを添加して反応させることによって、重合を終了させ、その後、溶媒を蒸留等で分離した。上記方法で合成された10種のシリコーン化合物の構造特性を表1に示す。

【0058】

【表1】

シリコーン	主鎖構造の D/ T/ Q比率 (mol比)	全有機官能基中の フェニル基の比率 (mol%)*	末端基の構造	分子量 (重量平均)**
a	40/ 60/ 0	30	メチル基のみ	15,000
b	20/ 80/ 0	60	メチル基のみ	15,000
c	40/ 50/ 10	60	メチル基のみ	15,000
d	40/ 60/ 0	60	メチル基のみ	3,000
e	40/ 60/ 0	60	メチル基のみ	15,000
f	40/ 60/ 0	60	メチル基のみ	92,000
g	40/ 60/ 0	80	メチル基のみ	15,000
h	40/ 60/ 0	95	フェニル基のみ	15,000
i	0/ 100/ 0	0	メチル基のみ	15,000
j	100/ 0/ 0	60	メチル基のみ	15,000
k	40/ 60/ 0	0	メチル基のみ	15,000

* : フェニル基は、T単位を含むシリコーン中ではT単位にまず含まれ、残った場合がD単位に含まれる。D単位にフェニル基が付く場合、1個付くものが優先し、さらにフェニル基が残余する場合に2個付く。末端基を除き、有機官能基は、フェニル基以外は全てメチル基である。

** : 重量平均分子量は、有効数字2桁。

【0059】 [実施例1-9および比較例1-7] ポリブチレンテレフタレート (帝人(株)製TRB-H) 100部に対し、上記シリコーンと以下に示す金属塩を表2及び表3に示す配合量に基づき石臼式の混練押出し機 (KCK80×2-35VEX) を用いて、シリンダー温度250℃にて溶融混練し、ペレットを得た。

・N-(p-トリルスルホニル)-p-トリレンスルホイミドのカリウム塩 (以下、金属塩1と略記)
ベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下、金属塩2と略記)

【0060】 得られたペレットを120℃で3時間乾燥後、圧縮成形法により厚さ3.0mmの平板を成形した。成形温度は、250℃であり、成形時間は1分間である。

【0061】 成形された平板を長さ150mm、幅6.5±0.5mmの試験片に加工して、JIS K7201 (酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法) により難燃性の評価を行い、酸素指数を求めた。酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法とは、所定の大きさの試験片の燃焼時間が3分以上継続して燃焼するか、又は着火後の燃焼長さが50mm以上燃え続けるのに必要な最低の酸素流量とその時の窒素流量を決定する方法であり、上記方法で求めた最低酸素濃度 (容量パーセント) の数値を酸素指数という。酸素指数値が高いほど難燃性が高い評価となる。

【0062】

【表2】

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
シリコーンa	2	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンb	-	2	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンc	-	-	2	-	-	-	-	-	-
シリコーンd	-	-	-	2	-	-	-	-	-
シリコーンe	-	-	-	-	2	2	-	-	-
シリコーンf	-	-	-	-	-	-	2	-	-
シリコーンg	-	-	-	-	-	-	-	2	-
シリコーンh	-	-	-	-	-	-	-	-	2
金属塩1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1
金属塩2	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-
酸素指数	2.6	2.9	2.8	3.0	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0

【0063】

【表3】

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
シリコーンe	-	2	-	-	-	-	-
シリコーンi	-	-	-	-	2	-	-
シリコーンj	-	-	-	-	-	2	-
シリコーンk	-	-	-	-	-	-	2
金属塩1	-	-	0.1	-	0.1	0.1	-
金属塩2	-	-	-	0.1	-	-	0.1
酸素指数	2.1	2.3	2.2	2.2	2.2	2.3	2.1

【0064】実施例1～9に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコーン化合物および芳香族硫黄化合物の金属塩を添加してなることを特徴とするポリブチレンテレフタレート組成物は、これらの添加剤の全てを含まないポリブチレンテレフタレート単独（比較例1）またはシリコーン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩を併せ持たないポリブチレンテレフタレート組成物（比較例2～4）または本発明以外の構造のシリコーン化合物を添加したポリブチレンテレフタレート組成物（比較例5～7）よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。

【0065】また、シリコーン化合物の有機官能基中の芳香族基（フェニル基）は、実施例1～9に示すように、これらが含有されると、含有されないものに比べ（比較例5、7）、添加したポリブチレンテレフタレート組成物の難燃性が向上し、特に60mol%以上含有（実施例2～9）されると難燃性を大幅に向上することができる。

【0066】【実施例10～14および比較例8～12】ポリアミド6（昭和電工（株）製C216）100部に対し、前記シリコーンと前記金属塩1と下記金属塩3を表4に示す配合量に基づき石臼式の混練押出し機（CK80×2-35VEX）を用いて、シリンダー温度220℃にて熔融混練し、ペレットを得た。サッカリンナトリウム（以下金属塩3と略記）

【0067】得られたペレットを100℃で3時間乾燥後、圧縮成形法により厚さ3.0mmの平板を成形した。成形温度は、220℃であり、成形時間は1分間である。

【0068】成形された平板を長さ150mm、幅6.5±0.5mmの試験片に加工して、JIS K7201（酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法）により難燃性の評価を行い、酸素指数を求めた。

【0069】

【表4】

	実施例					比較例				
	10	11	12	13	14	8	9	10	11	12
シリコーンb	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンe	-	3	5	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンf	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
シリコーンg	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
シリコーンi	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
シリコーンj	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-
シリコーンk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
金属塩1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	-	0.1	0.1
金属塩3	0.1	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
酸素指数	2.8	2.8	3.0	2.9	2.8	2.4	2.4	2.4	2.5	2.4

【0070】実施例10～14に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコーン化合物および芳香族硫黄化合物の金属塩を添加してなることを特徴とするポリアミド6組成物は、これらの添加剤の全てを含まないポリアミド6単独（比較例8）またはシリコーン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩を併せ持たないポリアミド6組成物（比較例9）または本発明以外の構造のシリコーン化合物を添加したポリアミド6組成物（比較例10～12）よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。

【0071】〔実施例15～19および比較例13～18〕変性ポリフェニレンエーテル（三菱エンジニアプラスチック（株）製ユピエースAH60、ポリフェニレンエーテルとハイインパクトポリスチレンのアロイ）100部に対し、前記シリコーンと前記金属塩を表5に示す配

合量に基づき石臼式の混練押し機（KCK80×2-35VEX）を用いて、シリンダー温度280℃にて熔融混練し、ペレットを得た。

【0072】得られたペレットを120℃で3時間乾燥後、圧縮成形法により厚さ3.0mmの平板を成形した。成形温度は、280℃であり、成形時間は1分間である。

【0073】成形された平板を長さ150mm、幅6.5±0.5mmの試験片に加工して、JIS K7201（酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法）により難燃性の評価を行い、酸素指数を求めた。

【0074】

【表5】

	実施例					比較例					
	15	16	17	18	19	13	14	15	16	17	18
シリコーンb	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンe	-	2	5	-	-	-	2	-	-	-	-
シリコーンf	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンg	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
シリコーンi	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
シリコーンj	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
シリコーンk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
金属塩1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	0.1	-	0.1	0.1
金属塩2	-	-	-	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-
酸素指数	2.8	2.8	3.0	2.9	3.1	2.4	2.4	2.5	2.4	2.5	2.5

【0075】実施例15～19に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコーン化合物および芳香族硫黄化合物の金属塩を添加してなることを特徴とする変性ポリフェニレンエーテル組成物は、これらの添加剤の全てを含まない変性ポリフェニレンエーテル単独（比較例13）またはシリコーン化合物と芳香族硫黄化

合物の金属塩を併せ持たない変性ポリフェニレンエーテル組成物（比較例14、15）または本発明以外の構造のシリコーン化合物を添加した変性ポリフェニレンエーテル組成物（比較例16～18）よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。

【0076】〔実施例20～24および比較例19～2

3] ポリプロピレン (宇部興産(株)製 J130G、メルトフローレイトが30のホモポリマー) 100部に対し、前記シリコンと前記金属塩を表6に示す配合量に基づき石臼式の混練押し機 (KKK80×2-35VEX) を用いて、シリンダー温度210℃にて熔融混練し、ペレットを得た。

【0077】得られたペレットを圧縮成形法により厚さ3.0mmの平板を成形した。成形温度は、210℃で

あり、成形時間は1分間である。

【0078】成形された平板を長さ150mm、幅6.5±0.5mmの試験片に加工して、JIS K7201 (酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法) により難燃性の評価を行い、酸素指数を求めた。

【0079】

【表6】

	実施例					比較例				
	20	21	22	23	24	19	20	21	22	23
シリコンb	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコンc	-	3	5	-	-	-	-	3	-	-
シリコンf	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
シリコンg	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
シリコンj	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-
シリコンk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
金属塩1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	-	0.1	-
金属塩2	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	0.1
酸素指数	21	22	23	23	22	17	17	17	18	17

【0080】実施例20～24に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコン化合物および芳香族硫黄化合物の金属塩を添加してなることを特徴とするポリプロピレン組成物は、これらの添加剤の全てを含まないポリプロピレン単独 (比較例19) またはシリコン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩を併せ持たないポリプロピレン組成物 (比較例20、21) または本発明以外の構造のシリコン化合物を添加したポリプロピレン組成物 (比較例22、23) よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。

【0081】[実施例25-29および比較例24-29] 不飽和ポリエステル (日本ユピカ社製ユピカ2070、25℃における粘度が200センチポイズ) 100部に対し、硬化剤としてメチルエチルケトンハイパーオ

キシド (日本油脂社製パーメックN) 1部、充填剤として平均粒径500μmの5号珪砂150部を用い、前記シリコンと前記金属塩を表7に示す配合量に基づき、高速攪拌機を使用して混合した。

【0082】得られた樹脂組成物を圧縮成形法により厚さ3.0mmの平板を成形した。成形温度は、90℃であり、成形時間は4分間である。

【0083】成形された平板を長さ150mm、幅6.5±0.5mmの試験片に加工して、JIS K7201 (酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法) により難燃性の評価を行い、酸素指数を求めた。

【0084】

【表7】

	実施例					比較例					
	25	26	27	28	29	24	25	26	27	28	29
シリコンb	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコンd	-	2	-	-	-	-	-	2	-	-	-
シリコンe	-	-	2	5	-	-	-	-	-	-	-
シリコンg	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
シリコンi	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
シリコンj	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
シリコンk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
金属塩1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	-	0.1	0.1	-
金属塩2	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	0.1
酸素指数	27	28	28	30	29	21	21	21	21	22	22

【0085】実施例25～29に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコン化合物および芳香族硫黄化合物の金属塩を添加してなることを特徴とする不飽和ポリエステル組成物は、これらの添加剤の全てを含まない不飽和ポリエステル単独（比較例24）またはシリコン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩を併せ持たない不飽和ポリエステル組成物（比較例25、26）または本発明以外の構造のシリコン化合物を添加した不飽和ポリエステル組成物（比較例27～29）よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。

【0086】〔実施例30～34および比較例30～34〕ノボラック型フェノール樹脂100部に対し、ヘキサメチレンテトラミン15部、充填剤として平均粒径5

00 μ mの5号珪砂150部を用い、前記シリコンと前記金属塩を表7に示す配合量に基づき、ロール混練機を使用して105℃で5分混合した。

【0087】得られた樹脂組成物を粉碎した後、圧縮成形法により厚さ3.0mmの平板を成形した。成形温度は、170℃であり、成形時間は3分間である。成形後175℃のオープンで6時間硬化させた。

【0088】成形された平板を長さ150mm、幅6.5 \pm 0.5mmの試験片に加工して、JIS K7201（酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法）により難燃性の評価を行い、酸素指数を求めた。

【0089】

【表8】

	実施例					比較例				
	30	31	32	33	34	30	31	32	33	34
シリコンb	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコンd	-	2	-	-	-	-	2	-	-	-
シリコンe	-	-	2	5	-	-	-	-	-	-
シリコンg	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
シリコンj	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
シリコンk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
金属塩1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	0.1	0.1	-
金属塩3	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	0.1
酸素指数	32	33	33	36	34	28	29	28	29	28

【0090】実施例30～34に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコン化合物および芳香族硫黄化合物の金属塩を添加してなることを特徴とするフェノール樹脂組成物は、これらの添加剤の全てを含まないフェノール樹脂単独（比較例30）またはシリコン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩を併せ持たないフェノール樹脂組成物（比較例31、32）または本発明以外の構造のシリコン化合物を添加したフェノール樹脂組成物（比較例33、34）よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。

【0091】〔実施例35～39および比較例35～39〕クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（住友化学工業(株)製ESC N-195XF）19.2部、フェノールノボラック硬化剤（昭和高分子(株)製BRG556）10.4部、充填剤として破碎シリカ（電気化学工業

(株)製FS-892）70部を用い、カルバナワックス0.25部、トリフェニルホスフィン0.2部に対し、前記シリコンと前記金属塩を表9に示す配合量に基づき、ロール混練機を使用して105℃で5分混合した。

【0092】得られた樹脂組成物を粉碎した後、圧縮成形法により厚さ3.0mmの平板を成形した。成形温度は、170℃であり、成形時間は3分間である。成形後175℃のオープンで6時間硬化させた。

【0093】成形された平板を長さ150mm、幅6.5 \pm 0.5mmの試験片に加工して、JIS K7201（酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法）により難燃性の評価を行い、酸素指数を求めた。

【0094】

【表9】

	実施例					比較例				
	35	36	37	38	39	35	36	37	38	39
シリコーンb	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンd	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンe	-	-	1	2	-	-	-	1	-	-
シリコーンg	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
シリコーンj	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
シリコーンk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
金属塩1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	-	0.1	-
金属塩2	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	0.1
酸素指数	34	34	35	37	35	30	31	30	31	31

【0095】実施例35～39に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコーン化合物および芳香族硫黄化合物の金属塩を添加してなることを特徴とするフェノール樹脂組成物は、これらの添加剤の全てを含まないフェノール樹脂単独（比較例35）またはシリコーン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩を併せ持たないフェノール樹脂組成物（比較例36、37）または本発明以外の構造のシリコーン化合物を添加したフェノール樹脂組成物（比較例38、39）よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。

【0096】[実施例40～50および比較例40～48] ポリブチレンテレフタレート（帝人（株）製TRB-H）100部に対し、上記シリコーンと末端基にアルコキシ基を含むシリコーンI（主鎖構造のD/T/Qはmol比で40/60/0、全有機官能基中のフェニル基の比率は60mol%、分子量15000、末端基はトリメチルメトキシシラン／メチルトリメトキシシラン＝85／15をシリコーンと反応させたため、末端基中のアルコキシ基は計算値で10%である）、前記金属塩、およびポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略記）を表11及び表12に示す配合量に基づき石臼式の混練押出し機（CKK80

×2-35VEX）を用いて、シリンダー温度250℃にて熔融混練し、ペレットを得た。

【0097】得られたペレットを120℃で3時間乾燥後、圧縮成形法により厚さ3.0mmの平板を成形した。成形温度は、250℃であり、成形時間は1分間である。成形された平板を長さ150mm、幅6.5±0.5mmの試験片に加工して、JIS K7201（酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法）により難燃性の評価を行い、酸素指数を求めた。

【0098】さらに、得られたペレットを125℃で4時間乾燥後、射出法により125×13×3.2mmの試験片を成形した。該試験片を温度23℃、湿度50%の恒温槽の中で48時間放置し、アンダーライターズ・ラボラトリーズが定めているUL94試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験）に準拠した難燃性の評価を行った。UL94Vとは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を10秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、以下の表10のようなクラスに分けられる。

【0099】

【表10】

	V-0	V-1	V-2
各試料の残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5試料の全残炎時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下
ドリップによる綿の着火	なし	なし	あり

【0100】上に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の、試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる綿の着火とは、試験片の下端から約300mm下にある標識用の綿が、試験片からの滴下（ドリップ）物によって着火されるかどうかによって決定される。

【0101】上記クラスに適合できない場合は、水平燃焼試験を行った。水平燃焼試験とは、水平に保持した所

定の大きさの試験片にバーナーの炎を30秒間（または30秒以内に試験片の先端から25mmの標線まで炎が達した場合、直ちにバーナーを遠ざける）接炎した後の、燃焼速度や燃焼した距離を評価する方法であり、以下の事項に適合できれば、HBに分類される。A. 厚さが3.0～13mmの試料は、75mmの区間での燃焼速度が1分当り40mmを越えないこと、またはB. 厚さが3.0mmより薄い試料は、75mmの区間での燃焼速度が1分当り75mmを越えない

こと、またはC. 100mmの標識表示に達する前に燃焼が止まる。

【0102】

【表11】

	実施例										
	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
シリコーンa	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シリコーンb	—	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—
シリコーンc	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
シリコーンd	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
シリコーンe	—	—	—	—	—	2	2	—	—	—	—
シリコーンf	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—
シリコーンg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
シリコーンh	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
金属塩1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1
金属塩2	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
PTFE	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—
酸素指数	26	29	31	28	30	31	32	31	31	31	30
UL94	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【表12】

【0103】

【表 12】

	比較例									
	40	41	42	43	44	45	46	47	48	
シリコーンe	—	2	—	—	—	—	—	—	—	
シリコーンi	—	—	—	—	—	2	—	—	—	
シリコーンj	—	—	—	—	—	—	2	2	—	
シリコーンk	—	—	—	—	—	—	—	—	2	
金属塩1	—	—	0.1	—	—	0.1	0.1	0.1	—	
金属塩2	—	—	—	0.1	—	—	—	—	0.1	
PTFE		—	—	—	0.3	—	—	0.3	—	
酸素指数	21	23	22	22	21	22	23	23	21	
UL94	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	

【0104】実施例40～50に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコーン化合物および芳香族硫黄化合物の、またはこれらの配合にさらに繊維形成型の含フッ素ポリマーを添加してなることを特徴とするポリブチレンテレフタレート組成物は、これらの添加剤の全てを含まないポリブチレンテレフタレート単独

(比較例40)またはシリコーン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩および繊維形成型の含フッ素ポリマーを併せ持たないポリブチレンテレフタレート組成物(比較例41～44)または本発明以外の構造のシリコーン化合物を添加したポリブチレンテレフタレート組成物(比較例45～48)よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。また、シリコーン化合物の有機官能基中の芳香族基(フェニル基)は、実施例40～50に示すように、これらが含有されると、含有されないものに比べ(比較例45, 48)、添加したポリブチレンテレフタレート組成物の難燃性が向上し、特に60mol%以上含有(実施例41～50)されると難燃性を大幅に向上することができる。さらに、シリコーン化合物中の末端基の影響を調査した。ポリブチレンテレフタレート100部に対し、アルコキシ基を含有するシリコーン1を2部と金属塩1を0.1部、およびこれらにPTFEを0.3部配

合したポリブチレンテレフタレート組成物は、末端基がメチル基からなり、他の構成が同じシリコーンeを配合したもの(実施例45～46)よりも、難燃性の指標の一つである酸素指数がそれぞれ4ポイント低下した。

【0105】[実施例51～57および比較例49～55]変性ポリフェニレンエーテル(三菱エンジニアプラスチック(株)製ユビエースAH60、ポリフェニレンエーテルとハイインパクトポリスチレンのアロイ)100部に対し、前記シリコーンと前記金属塩、および前記PTFEを表13及び表14に示す配合量に基づき石臼式の混練押出し機(KCK80×2-35VEX)を用いて、シリンダー温度280℃にて熔融混練し、ペレットを得た。得られたペレットを120℃で3時間乾燥後、圧縮成形法により厚さ3.0mmの平板を成形した。成形温度は、280℃であり、成形時間は1分間である。成形された平板を長さ150mm、幅6.5±0.5mmの試験片に加工して、JISK7201(酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法)により難燃性の評価を行い、酸素指数を求めた。さらに、得られたペレットを120℃で3時間乾燥後、射出法により125×13×3.2mmの試験片を成形した。該試験片を温度23℃、湿度50%の恒温室内で48時間放置

し、アンダーライタズ・ラボラトリーズが定めている
UL 94 試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼性
試験）に準拠した難燃性の評価を行った。

【0106】

【表13】

	実施例						
	5 1	5 2	5 3	5 4	5 5	5 6	5 7
シリコンb	2	2	—	—	—	—	—
シリコンe	—	—	2	5	5	—	—
シリコンf	—	—	—	—	—	2	—
シリコンg	—	—	—	—	—	—	5
金属塩 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—
金属塩 2	—	—	—	—	—	—	0.1
PTFE	—	0.3	—	—	0.3	—	—
酸素指数	2 8	2 9	2 8	3 0	3 1	2 9	3 1
UL 9 4	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【表14】

【0107】

	比較例						
	4 9	5 0	5 1	5 2	5 3	5 4	5 5
シリコンe	—	2	—	—	—	—	—
シリコンi	—	—	—	—	2	—	—
シリコンj	—	—	—	—	—	2	—
シリコンk	—	—	—	—	—	—	2
金属塩 1	—	—	0.1	—	—	0.1	0.1
金属塩 2	—	—	—	—	0.1	—	—
PTFE	—	—	—	0.3	—	—	0.3
酸素指数	2 4	2 4	2 5	2 5	2 4	2 5	2 5
UL 9 4	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB

【0108】実施例51～57に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコン化合物および芳香族硫黄化合物の、またはこれらの配合にさらに繊維形成型の含フッ素ポリマーを添加してなることを特徴とする変性ポリフェニレンエーテル組成物は、これらの添加剤の全てを含まない変性ポリフェニレンエーテル単独（比較例49）またはシリコン化合物と芳香族硫黄化合物の金属塩および繊維形成型の含フッ素ポリマーを併せ持たない変性ポリフェニレンエーテル組成物（比較例50～52）または本発明以外の構造のシリコン化合物を添加した変性ポリフェニレンエーテル組成物（比較例53～55）よりも極めて大きな難燃効果を発揮し

た。

【0109】以上の実施例に示すように、上記の樹脂で特定構造のシリコン化合物と金属塩、またはこれらの配合にさらに繊維形成型の含フッ素ポリマーを併用することで、シリコン化合物の添加量が比較的低くても高度な難燃性が得られた。このため、他の必要特性、例えば、成形性（試験片の表層はく離や表面のムラ、ヒケ）、機械的強度、熱変形温度、流動性も良好であった。

【0110】なお、本発明は上記各実施例に限定されず、本発明の技術思想の範囲内において、各実施例は適宜変更され得ることは明らかである。

【0111】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、および芳香族硫黄化合物の金

属塩、またはこれらの配合にさらに繊維形成型の含フッ素ポリマーを併用することで、塩素、臭素化合物等からなる難燃剤を使用せずに高度な難燃化を実現した難燃性樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

C 0 8 L 27/12
83/04

識別記号

F I

C 0 8 L 27/12
83/04

テ-マコード (参考)

Fターム(参考) 4J002 BB031 BC031 BN151 CC031
CD051 CD061 CF061 CF071
CF221 CH071 CL011 CN011
CP032 CP062 EV216 EV256
EV286 EV326 FD010 FD060
FD130 FD200